

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-357625  
(P2000-357625A)

(43)公開日 平成12年12月26日(2000.12.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 G 4/12	3 6 4	H 0 1 G 4/12	3 6 4 5 E 0 0 1
4/30	3 0 1	4/30	3 0 1 D 5 E 0 8 2
	3 1 1		3 1 1 D 5 E 3 4 3
H 0 5 K 3/20		H 0 5 K 3/20	B

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-169192

(22)出願日 平成11年6月16日(1999.6.16)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 宮下 正孝

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外1名)

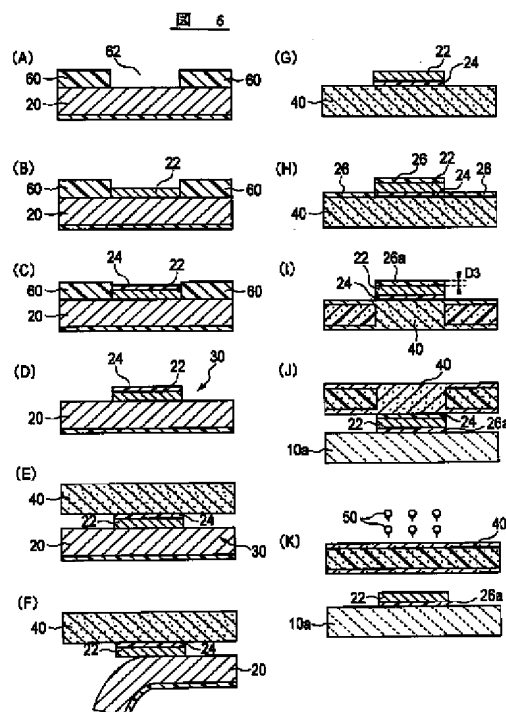
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属膜の転写方法および積層セラミック電子部品の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 製造ラインの自動化に適した積層セラミック電子部品の製造方法を提供する。

【解決手段】 基体20の表面に所定パターンで金属膜22が形成され、前記金属膜22の表面に第1接着層24が形成されている金属膜転写用部材30の第1接着層24側を、多孔性中間媒体40の表面に接触させる第1接触工程と、前記多孔性中間媒体40から前記基体20を引き離し、前記多孔性中間媒体40の表面に前記第1接着層24を介して所定パターンの金属膜22を転写する第1転写工程と、前記所定パターンの金属膜22が転写された多孔性中間媒体40の金属膜22側をグリーンシート10aに接触させる第2接触工程と、前記第1接着層24の接着力を弱める工程と、所定パターンの金属膜22が転写されたグリーンシート10aを、他のグリーンシートと共に積層する積層工程と、積層されたグリーンシート10aを焼成する焼成工程とを有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体の表面に所定パターンで金属膜が形成され、前記金属膜の表面に第1接着層が形成されている金属膜転写用部材の第1接着層側を、多孔性中間媒体の表面に接触させる第1接触工程と、前記多孔性中間媒体から前記基体を引き離し、前記多孔性中間媒体の表面に前記第1接着層を介して所定パターンの金属膜を転写する第1転写工程と、前記所定パターンの金属膜が転写された多孔性中間媒体の金属膜側を被転写部材に接触させる第2接触工程と、前記第1接着層の接着力を弱める工程と、前記被転写部材から前記多孔性中間媒体を引き離し、前記被転写部材の表面に所定パターンの金属膜を転写する第2転写工程とを有する金属膜の転写方法。

【請求項2】 前記第2接触工程前に、前記多孔性中間媒体に転写された所定パターンの金属膜の表面に第2接着層を形成する工程を有する請求項1記載の金属膜の転写方法。

【請求項3】 前記第1接着層の接着力を弱めるために、前記第1接着層へ前記第1接着層を溶解可能な薬液を供給することを特徴とする請求項1または2記載の金属膜の転写方法。

【請求項4】 前記基体が導電性である請求項1～3の何れかに記載の金属膜の転写方法。

【請求項5】 前記第1接着層が、電着塗装法により形成された接着層である請求項1～4の何れかに記載の金属膜の転写方法。

【請求項6】 前記多孔性中間媒体が、紙または不織布である請求項1～5の何れかに記載の金属膜の転写方法。

【請求項7】 基体の表面に所定パターンで金属膜が形成され、前記金属膜の表面に第1接着層が形成されている金属膜転写用部材の第1接着層側を、多孔性中間媒体の表面に接触させる第1接触工程と、前記多孔性中間媒体から前記基体を引き離し、前記多孔性中間媒体の表面に前記第1接着層を介して所定パターンの金属膜を転写する第1転写工程と、前記所定パターンの金属膜が転写された多孔性中間媒体の金属膜側をグリーンシートに接触させる第2接触工程と、前記第1接着層の接着力を弱める工程と、前記グリーンシートから前記多孔性中間媒体を引き離し、前記グリーンシートの表面に所定パターンの金属膜を転写する第2転写工程と、前記所定パターンの金属膜が転写されたグリーンシートを、他のグリーンシートと共に積層する積層工程と、積層されたグリーンシートを焼成する焼成工程とを有する積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項8】 前記第2接触工程前に、前記多孔性中間媒体に転写された所定パターンの金属膜の表面に第2接

着層を形成する工程を有する請求項7記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項9】 前記第1接着層の接着力を弱めるために、前記第1接着層へ前記第1接着層を溶解可能な薬液を供給することを特徴とする請求項7または8記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項10】 前記焼成工程前に、積層されたグリーンシートを切断する切断工程を有する請求項7～9の何れかに記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属膜の転写方法および積層セラミック電子部品の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化や省資源の観点から、積層セラミック電子部品の小型化、特に積層セラミックコンデンサにおいては、積層・多層化による大容量化が急速に進展しており、内部電極についても、より薄く均一で欠陥の少ないものが必要とされている。

【0003】積層セラミック電子部品の内部電極の形成方法は、金属粉末と有機結合剤からなる金属ペーストをスクリーン印刷によりセラミックグリーンシートに印刷する方法が一般的である。

【0004】しかしながら、従来のスクリーン印刷法では、原料金属粒子の粒子サイズまたはスクリーンの厚さなどにより薄層化に限界があり、また電極が粒子の焼結によって形成されることから、薄層化するほど電極が不連続となりやすいという問題がある。

【0005】そこで、各種薄膜形成法により形成された金属膜を用いて内部電極を構成する積層セラミック電子部品の製造方法が提案されている。

【0006】たとえば、特公平7-54780号公報、特開平4-314876号公報、特開平8-115847号公報、特開平5-74651号公報などで提案されている製造方法は、シリコンコートなどの剥離処理を施した合成樹脂または金属よりなるキャリアフィルム上に、真空成膜法単独、または真空成膜法と湿式メッキ法との組み合わせにより作製した金属膜を、熱圧着により、セラミックグリーンシートへ転写するというものである。

【0007】また、特開平6-231999号公報、特開平10-125556号公報、特開平10-208980号公報で提案されている製造方法は、合成樹脂よりなるキャリアフィルム上に、無電解メッキ法により作製した金属膜を、熱圧着または熱転写法により、セラミックグリーンシートへ転写するというものである。

【0008】すなわち、従来から提案されている積層セラミック電子部品の製造方法は、キャリアフィルム上に各種薄膜形成法により形成された金属膜を、直接、セラミックグリーンシートへ転写するというものであった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、接着性がほとんどない純金属膜を、一般に有機結合剤の含有量が少なく、壊れやすいセラミックグリーンシート上に、欠陥なく転写することは困難である。このため、従来の積層セラミック電子部品の製造方法では、概ね、50℃以上の加熱および20kg/cm<sup>2</sup>以上の加圧が必要とされ、転写条件に制約を伴っている。この場合、所定の温度に加熱し、また所定の圧力に加圧するためには、一定の時間を必要とするので生産性が低く、また、加熱手段を備えた高圧を発生するプレス機を必要とし、設備コストが高くなるという問題点があった。

【0010】また、従来の積層セラミック電子部品の製造方法では、壊れやすいセラミックグリーンシートの表面に金属膜が形成されたキャリアフィルムを直接的に押し付けて金属膜を転写する直接転写法を採用しているため、セラミックグリーンシート上の金属膜パターン周囲に相当する部分が破壊されやすいという課題がある。これは、被転写部材であるセラミックグリーンシートの厚みがたとえば5μm以下のように極めて薄くなり、クッション効果が小さくなってくると、転写時にかけられる圧力を吸収できないためと考えられる。

【0011】本発明の第1の目的は、こうした従来技術の問題点を解決し、極めて薄くかつ均一な金属膜のパターンを、グリーンシートなどの壊れやすい被転写部材の表面に、きわめて容易且つ確実に転写することができ、特に転写ラインの自動化に適した金属膜の転写方法を提供することにある。

【0012】また、本発明の第2の目的は、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミック電子部品の、きわめて容易且つ低コストで製造することができ、特に製造ラインの自動化に適した積層セラミック電子部品の製造方法を提供することにある。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】(1)上記第1の目的を達成するために、本発明に係る金属膜の転写方法は、基体の表面に所定パターンで金属膜が形成され、前記金属膜の表面に第1接着層が形成されている金属膜転写用部材の第1接着層側を、多孔性中間媒体の表面に接触させる第1接触工程と、前記多孔性中間媒体から前記基体を引き離し、前記多孔性中間媒体の表面に前記第1接着層を介して所定パターンの金属膜を転写する第1転写工程と、前記所定パターンの金属膜が転写された多孔性中間媒体の金属膜側を被転写部材に接触させる第2接触工程と、前記第1接着層の接着力を弱める工程と、前記被転写部材から前記多孔性中間媒体を引き離し、前記被転写部材の表面に所定パターンの金属膜を転写する第2転写工程とを有する。

【0014】(2)上記第2の目的を達成するために、本発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法は、基

体の表面に所定パターンで金属膜が形成され、前記金属膜の表面に第1接着層が形成されている金属膜転写用部材の第1接着層側を、多孔性中間媒体の表面に接触させる第1接触工程と、前記多孔性中間媒体から前記基体を引き離し、前記多孔性中間媒体の表面に前記第1接着層を介して所定パターンの金属膜を転写する第1転写工程と、前記所定パターンの金属膜が転写された多孔性中間媒体の金属膜側をグリーンシートに接触させる第2接触工程と、前記第1接着層の接着力を弱める工程と、前記グリーンシートから前記多孔性中間媒体を引き離し、前記グリーンシートの表面に所定パターンの金属膜を転写する第2転写工程と、前記所定パターンの金属膜が転写されたグリーンシートを、他のグリーンシートと共に積層する積層工程と、積層されたグリーンシートを焼成する焼成工程とを有する。

【0015】前記焼成工程前に、積層されたグリーンシートを切断させる切断工程を有することが好ましい。

【0016】(3)前記第2接触工程と、前記第1接着層の接着力を弱める工程との順序は特に限定されない。すなわち、前記多孔性中間媒体の金属膜側をグリーンシートなどの被転写部材の表面に接触させた後に、前記多孔性中間媒体に形成された第1接着層の接着力を弱めることとしてもよい。また、前記多孔性中間媒体に形成された第1接着層の接着力を弱めた後に、前記多孔性中間媒体の金属膜側をグリーンシートなどの被転写部材の表面に接触させてもよい。後者の場合、第1接着層の接着力を弱めた後、被転写部材の表面に接触させるまでの間に、多孔性中間媒体の表面から金属膜が移動することを防止するために、真空吸引装置などの保持手段で金属膜を多孔性中間媒体の表面に保持することが好ましい。

【0017】前記第1接着層の接着力を弱めるために、前記第1接着層へ前記第1接着層を溶解可能な薬液を供給することが好ましい。

【0018】本発明において用いられる溶解用薬液は、前記第1接着層を構成する樹脂との関係で適宜決定される。たとえば、第1接着層を構成する樹脂がアクリル酸エステル系の場合には、薬液はメタノール、エタノール、エチレングリコールまたはグリセリンなどの有機溶剤が好ましい。また、接着層を構成する樹脂がアニオン型電着樹脂の場合には塩基性水溶液が、カチオン型電着樹脂の場合には酸性水溶液が、それぞれ好ましい。なお、薬液が酸性または塩基性水溶液の場合には、たとえば、酢酸、アンモニア、炭酸アンモニウムまたはエタノールアミンなどの揮発性の溶質を選択することが好ましい。

【0019】(4)前記第2接触工程前に、前記多孔性中間媒体に転写された所定パターンの金属膜の表面に第2接着層を形成する工程を有することが好ましい。

【0020】前記第2接着層は、金属膜転写用部材の第1接着層を溶解する前記薬液に溶解しないように選択さ

れた有機結合剤および必要に応じて添加される可塑剤を含んで構成されていることが好ましい。たとえば、第1接着層を溶解する薬液が水溶液系の場合には、有機結合剤としてはアクリル樹脂やエチルセルロースなど、可塑剤としてはフタル酸エステル類が使用可能である。また、前記薬液が有機溶剤系の場合には、前記薬液に溶解しないアクリル樹脂と可塑剤の組み合わせのほか、有機結合剤としてはポリビニルアルコール、可塑剤としてはエタノールアミンなども使用可能である。

【0021】前記第2接着層は、金属膜と同等程度に薄く、かつ均一であることが好ましい。具体的な厚みは、好ましくは0.1~10 $\mu$ m、さらに好ましくは0.1~1.0 $\mu$ mである。

【0022】前記第2接着層の形成方法は、特に限定されず、第2接着層を構成する樹脂溶液中に、前記所定パターンの金属膜が第1接着層を介して転写された多孔性中間媒体を浸漬し、乾燥することにより形成してもよい。また、第2接着層を構成する樹脂溶液を、前記所定パターンの金属膜が第1接着層を介して転写された多孔性中間媒体の金属膜面側に、コーティングあるいは噴霧などして形成することとしてもよい。いずれにしても、多孔性中間媒体の表面に存在する樹脂溶液は、媒体内に吸収され、第2接着層は、所定パターンの金属膜の表面にのみ形成される。

【0023】(5)本発明に用いられる多孔性中間媒体としては、前記第2接着層を構成する樹脂溶液を吸収できる程度の多孔性と、適度な柔軟性と、高強度とを有するものが好ましく、たとえば、沓紙やケント紙などの紙、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、キュプラまたはレーヨン製などの不織布などを挙げることができる。中でも、水による伸縮の少ない合成樹脂製不織布が好ましい。

【0024】(6)本発明に用いられる金属膜転写用部材の第1接着層は、熱可塑性有機高分子を含んで構成されていることが好ましい。

【0025】前記第1接着層に含まれる熱可塑性有機高分子が、アクリル系樹脂またはアクリル共重合系樹脂であることが好ましい。

【0026】前記第1接着層の厚みは、多孔性中間媒体に接着可能な程度の厚みであればよく、特に限定されないが、好ましくは0.1~10 $\mu$ m、さらに好ましくは0.1~1 $\mu$ mである。また、金属膜の厚みも、特に限定されないが、好ましくは0.1~30 $\mu$ m、さらに好ましくは0.1~1.5 $\mu$ mである。

【0027】前記第1接着層の形成方法は、特に限定されず、たとえば、電着塗装法や噴霧塗装法、印刷法などの方法を挙げることができる。ただし、金属膜表面にのみ形成できる観点からは電着塗装法により形成することが好ましい。

【0028】(7)本発明に用いられる金属膜転写用部

材の前記基体は、たとえば導電性である。前記基体の表面に形成された金属膜のパターンとしては、特に限定されず、たとえば前記基体の表面で相互に分離された孤立パターンの集合である。前記金属膜は、電解メッキ法により形成された金属膜であることが好ましい。

【0029】前記基体は絶縁性であっても良い。第1接着層を電着塗装により形成する場合には、前記基体の表面に形成された金属膜のパターンは、前記基体の表面で連なっているパターンである。また、この場合において、前記基体の表面に形成された金属膜のパターンは、電着塗装時の電圧印加用電極として用いられるパッド部を有するパターンであることが好ましい。

【0030】本発明において、基体の具体的形状は特に限定されないが、シート状であることが好ましい。また、基体の表面は平滑であることが好ましい。

【0031】(8)本発明に用いられる金属膜転写用部材は、たとえば、基体の表面に所定パターンで金属膜を形成する工程と、前記金属膜の表面に電着塗装法により熱可塑性有機高分子を含む接着層を形成する工程とを有する製造方法により製造することができる。

【0032】特に、前記基体として、導電性基体を用い、当該基体の表面には、電解メッキ法によりパターン化された金属膜を形成し、その金属膜上のみ電着塗装法によって前記第1接着層を形成することが好ましい。

【0033】

【作用】本発明に係る金属膜の転写方法では、金属膜転写用部材から金属膜を直接的に被転写部材に転写していた従来の方法とは異なり、金属膜を、一旦、紙などの高い強度を持つ中間媒体に転写しておき、これを用いてセラミックグリーンシートなどの被転写部材の表面に金属膜を転写させる。

【0034】中間媒体に金属膜を転写するときには、中間媒体が破壊するおそれは少なく、転写のための温度や圧力の制御が容易であり、より完全な転写が可能である。中間媒体からセラミックグリーンシートなどの被転写部材に転写するときには、中間媒体と金属膜との接着力を弱めてから転写するので、被転写部材にほとんど圧力を加えることなく、良好な転写が可能であり、被転写部材が破壊するおそれはほとんどない。

【0035】このような本発明に係る金属膜の転写方法によれば、金属膜の高い強度を持つ中間媒体に転写しておき、これを用いて被転写部材に金属膜を転写させることとしてあるので、壊れやすいセラミックグリーンシートなどの被転写部材に金属膜を形成する場合でも、常温かつ低圧で転写でき、極めて薄かつ均一な金属膜のパターンを、きわめて容易且つ確実に転写することができる。特に、被転写部材がたとえばセラミックグリーンシートなどのように壊れやすく、しかも5 $\mu$ m以下のように極めて薄いものであっても、常温かつ低圧で転写することができるので、被転写部材の金属膜パターンの周囲

が破壊されるおそれは少ない。

【0036】すなわち、本発明に係る金属膜の転写方法によれば、壊れやすい被転写部材に金属膜を転写しても、金属膜の周囲部分の破壊が生じにくいので、歩留まりの向上が期待でき、金属膜転写ラインの自動化が容易になる。

【0037】本発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法では、上記金属膜の転写方法を用いているので、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミック電子部品を、きわめて容易且つ低コストで製造することができるとともに、製造ラインの自動化が容易となる。

【0038】積層セラミック電子部品としては、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップインダクタ、チップバリスタ、チップサーミスタ、チップ抵抗、その他の表面実装（SMD）チップ型電子部品が例示される。

【0039】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの一部破断断面図、図2は積層セラミックコンデンサの平面図、図3は図1および図2に示すコンデンサの製造過程に用いるグリーンシートの斜視図、図4は金属膜転写用部材の斜視図、図5は図4に示すV-V線に沿う断面図、図6はグリーンシートへの金属膜の転写方法の一例を示す工程図である。

【0040】本実施形態では、積層セラミック電子部品として、図1および図2に示す積層セラミックコンデンサ2を例示し、その構造および製造方法を説明する。

【0041】積層セラミックコンデンサ

まず、積層セラミックコンデンサの構造を説明する。図1および図2に示すように、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2は、コンデンサ素体4と、第1端子電極6と、第2端子電極8とを有する。コンデンサ素体4は、誘電体層10と、第1内部電極層12と、第2内部電極層14とを有し、誘電体層10の間に、第1内部電極層12と第2内部電極層14とが交互に積層してある多層構造を持つ。各第1内部電極層12の一端は、コンデンサ素体4の第1端部4aの外側に形成してある第1端子電極6の内側に対して電気的に接続してある。また、各第2内部電極層14の一端は、コンデンサ素体4の第2端部4bの外側に形成してある第2端子電極8の内側に対して電気的に接続してある。

【0042】本実施形態では、内部電極層12および14は、後述する金属膜22（図4参照）を誘電体グリーンシートに転写して形成され、金属膜22と同じ材質で構成されるが、その厚みは、焼成による水平方向の収縮分だけ金属膜22よりも厚くなる。

【0043】誘電体層10の材質は、特に限定されず、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム

および／またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。各誘電体層10の厚みは、特に限定されないが、数 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ のものが一般的である。

【0044】端子電極6および8の材質も特に限定されないが、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられるが、銀や銀とパラジウムの合金なども使用することができる。端子電極6および8の厚みも特に限定されないが、通常10～50 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0045】このような積層型セラミックコンデンサ2の形状やサイズは目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ2が直方体形状の場合、通常、0.6～3.2mm×0.3～1.6mm×0.1～1.2mm程度である。

【0046】積層セラミックコンデンサの製造方法次いで、上述の積層セラミックコンデンサ2の製造方法を説明する。まず、誘電体層用ペーストを準備する。誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練して得られた有機溶剤系ペースト、または水溶性溶剤系ペーストで構成される。誘電体原料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、混合して用いることができる。

【0047】有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものであり、有機ビヒクルに用いられるバインダとしては、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂などの通常の各種バインダが用いられる。また、有機溶剤も特に限定されず、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエンなどの有機溶剤が用いられる。

【0048】また、水溶性溶剤系ペーストに用いられる水溶性溶剤としては、水に水溶性バインダ、分散剤などを溶解させた溶剤が用いられる。水溶系バインダとしては特に限定されず、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、水溶性アクリル樹脂、エマルジョンなどが用いられる。

【0049】上述した各ペーストの有機ビヒクルの含有量は特に限定されず、通常含有量、たとえばバインダは1～5重量%程度、溶剤は10～50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には必要に応じて各種分散剤、可塑剤、ガラスフリット、絶縁体などから選択される添加物が含有されても良い。

【0050】このような誘電体層用ペーストを用いて、ドクターブレード法などにより、図3に示すグリーンシート10aを形成する。

【0051】次に、グリーンシート10aの表面に、図1に示す内部電極12となる金属膜のパターン12aを、転写法により形成する。また、別のグリーンシート10aの表面には、図1に示す内部電極14となる金属膜のパターン14aを、転写法により形成する。

【0052】金属膜のパターン12aおよび14aは、

同様な転写法によりグリーンシート10aの表面に形成することができる。以下の説明では、グリーンシート10aの表面に電極のパターン12aを転写法により形成する方法について説明する。

【0053】まず、図5に示すように、シート状基体20の表面に、パターン化した金属膜22および第1接着層24を形成する。

【0054】基体20は、金属板、金属箔などの導電性基体、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンなどの絶縁性基体、あるいは実質的に剥離しないように導電性薄膜を絶縁性基体の表面に形成またはラミネートした複合基体のいずれでも良いが、本実施形態では、導電性基体を採用してあり、背面を絶縁被覆してある。なお、基体20の表面粗さは、形成する金属膜の厚さと比較して十分に小さいことが望ましい。

【0055】パターン化した金属膜22を形成する手段としては、特に限定されず、たとえばあらかじめ所望のパターン形状の開口部を有するマスクを介して、蒸着、スパッタリングなどの真空成膜法により、基体20の表面に金属膜22を形成し、必要に応じて、さらに電解メッキ、無電解メッキなどの湿式製膜法により所望の膜厚まで金属膜22を成長させる方法が例示される。

【0056】しかしながら、本実施形態では、図6(A)および(B)に示すように、まず、所望のパターン形状の開口部62を有するメッキレジスト層60を基体20の表面に形成した後に、この開口部62に金属膜22を電解メッキ、無電解メッキなどの湿式成膜法により形成する方法を採用してある。

【0057】形成する金属膜22の厚さD1(図5参照)は、用途に応じて適宜設定することができるが、たとえば薄層化が要求される積層セラミックコンデンサの内部電極用としては、0.1~1.5 $\mu$ m程度とすれば良い。

【0058】金属膜22の組成に関しては、制限はないが、積層セラミック電子部品の内部電極用としては、Ag、Cu、Pd、Niなどの金属もしくはこれらの合金とすれば良く、特に電解メッキ、無電解メッキにより金属膜を形成する際には、P、B、S、Cなどの元素を含んでいても良い。

【0059】また、金属膜22は単一の層から構成されていても良く、あるいは2以上の組成の異なる金属膜から構成されていても良い。

【0060】金属膜22を形成する際の無電解メッキ浴としては、たとえばニッケル合金膜の場合には、ホスフィン酸ナトリウムを還元剤としたニッケルーリンタイプの浴、水素化ほう素ナトリウム、ジメチルアミンボランなどを還元剤としたニッケルーほう素タイプの浴などを用いれば良いが、積層セラミック電子部品の電極として用いる場合には、焼結時のセラミックとの反応を考慮して、P、Bなどの共析量が少ない浴を選択するのが望ま

しい。

【0061】金属膜22を形成する際の電解メッキ浴としては、たとえばニッケル金属膜を成膜する場合は、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ほう酸を主成分とするいわゆるワット浴、スルファミン酸ニッケル、臭化ニッケル、ほう酸を主成分とするスルファミン酸浴が使用される。また、銅金属膜を成膜する場合には、ピロリン酸銅、ピロリン酸カリウムを主成分とするいわゆるピロ銅浴などの広く使われているメッキ浴が使用できる。また、上記主成分以外に、メッキ浴には、応力調整剤、界面活性剤、またはレベリング剤などの添加剤を含んでいても良い。

【0062】次いで、図6(C)に示すように、基体20上に形成された金属膜22の表面に第1接着層24を積層する。

【0063】第1接着層24の形成方法は、特に限定されないが、本実施形態では、電着塗装法により形成してある。

【0064】第1接着層24の組成に関しては、本実施形態では、熱可塑性有機高分子を含んで構成してある。

【0065】電着塗装法による熱可塑性有機高分子から成る第1接着層24の形成は、上記パターン化された金属膜22を形成した後、有機高分子エマルジョンまたは溶液中に基体20を浸漬し、金属膜22を陰極または陽極として電解処理することにより行われる。

【0066】有機高分子エマルジョンまたは溶液としては、エポキシ系、アクリル系、酢酸ビニル系、アクリル共重合系などが利用可能であるが、セラミック積層体を焼成する際の熱分解性も考慮すると、アクリル系またはアクリル共重合系の中から、陽極電解または陰極電解によって析出可能なものを選択するのが望ましい。

【0067】第1接着層24の厚さD2(図5参照)は、後述する多孔性中間媒体に接着可能な程度の厚みがあればよく、好ましくは0.1~10 $\mu$ mの範囲である。厚みD2は、電着電圧を所定の値に設定することにより制御することができる。電着塗装では、印加電圧に応じた厚みの絶縁膜が金属の表面に形成された段階で、絶縁膜の成長が停止するからである。

【0068】なお、前記有機高分子エマルジョンまたは溶液には、通常の電着塗装法と同様に、必要に応じて有機/無機の顔料などを添加することもでき、第1接着層24の着色が可能であるとともに、積層セラミック電子部品におけるセラミック層と金属膜との密着性改善、金属膜の酸化防止などの効果を持たせることも可能である。

【0069】次いで、基体20上の形成されたレジスト層60を、第1接着層24を溶解しないように選択した有機溶剤、酸、アルカリなどの剥離液で剥離する。その結果、図6(D)に示すように、シート状基体20の表面に、剥離可能なように金属膜22が所定パターンで形

成され、金属膜22の表面に第1接着層24が積層された金属膜転写用部材30が得られる。なお、レジスト層60が比較的薄い場合には、レジスト層60を残した状態で、後述する多孔性中間媒体への転写を行うことも可能である。

【0070】次いで、得られた金属膜転写用部材30を、図6(E)に示すように、その第1接着層24が多孔性中間媒体40の表面に接触するように積層させ、両者を、好ましくは20〜40℃、の温度、および、好ましくは5〜100kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて加圧する。

【0071】その結果、第1接着層24の作用により、所定パターンの金属膜22は、多孔性中間媒体40側に良好に接着する。

【0072】次いで、図6(F)に示すように、基体20を多孔性中間媒体40側から剥がすことで、第1接着層24を介して金属膜22を多孔性中間媒体40の表面に転写させる。

【0073】多孔性中間媒体40としては、図6に示す実施形態では、濾紙を用いてある。多孔性中間媒体40の厚みは、特に限定されず、たとえば0.05〜0.2mmの範囲で適宜決定される。

【0074】次いで、本実施形態では、図6(G)、(H)に示すように、所定パターンの金属膜22が第1接着層24を介して転写された多孔性中間媒体40の表面に、第2接着層形成溶液26を、全面に塗布し、塗布後に、好ましくは20〜80℃の温度で、好ましくは5〜10分間乾燥させる。こうすることで、金属膜22の形成されていない多孔性中間媒体40上の第2接着層形成溶液26は、図6(I)に示すように、多孔性中間媒体40内に拡散され、金属膜22の表面にのみ第2接着層26aを形成することができる。

【0075】第2接着層26aを形成する第2接着層形成溶液26は、後述する転写用薬液に溶解しないように選択された有機結合剤を含むエマルジョンまたは溶液から構成される。こうした有機結合剤としては、たとえば、アルコール不溶のアクリル樹脂などが例示される。溶液中には、必要に応じて有機/無機の顔料などの各種添加剤を添加することもできる。

【0076】なお、本実施形態における塗布は、狭義のコーティングに限定されず、その溶液を散布あるいは噴霧したり、その溶液で満たされた浴槽内に浸漬することをも含む意味で用いられる。また、第2接着層26aの形成方法は、特に限定されず、前述した電着塗装法により形成してもよい。

【0077】また、第2接着層26aの厚みD3は、金属膜厚と同等以下の薄さで、かつ均一であることが望ましいが、こうした厚みにするには、エマルジョンの粒径または分子量が十分小さいものを選択することが望ましい。

【0078】次いで、図6(J)に示すように、多孔性中間媒体40の第2接着層26aが、図3に示すグリーンシート10aの表面に接触するように積層させる。この際、常温にて多少加圧してもよい。

【0079】次いで、図6(K)に示すように、多孔性中間媒体40の背面から、第1接着層24を構成する樹脂を溶解可能な薬液50を供給する。その結果、第1接着層24を構成する樹脂が、薬液50により溶解されて、多孔性中間媒体内に吸収拡散される。その後、多孔性中間媒体40をグリーンシート10a側から剥がすことで、金属膜22が第2接着層26aを介してグリーンシート10aの表面に良好に転写され、金属膜のパターン12a(図3参照)が得られる。その他の金属膜のパターン14a(図3参照)も、同様にして転写法により形成することができる。

【0080】多孔性中間媒体40への薬液50の供給方法は、特に限定されず、多孔性中間媒体40の第1接着層24側から供給しても、第1接着層24が形成されていない面、すなわち多孔性中間媒体40の背面から供給してもよく、さらには多孔性中間媒体40の全体を薬液50に浸漬することとしても良い。

【0081】本発明において用いられる溶解用薬液50は、前記第1接着層24を構成する樹脂との関係で適宜決定される。

【0082】このような転写法により金属膜22が、図3に示すパターン12aおよび14aで形成されたグリーンシート10aを、必要に応じて何らパターンが形成されていないグリーンシート10aと共に複数枚積層し、切断線16に沿って切断することで焼成前グリーンチップを得る。

【0083】次に、このグリーンチップに対して脱バインダ処理および焼成処理を行う。脱バインダ処理は焼成前に行われ、通常の場合で行えばよいが、特に内部電極層の導電材としてニッケルやニッケル合金などの単金属を用いる場合には、空気雰囲気において、昇温速度を5〜300℃/時間、より好ましくは10〜100℃/時間、保持温度を180〜400℃、より好ましくは200〜300℃、温度保持時間を0.5〜24時間、より好ましくは5〜20時間とする。

【0084】グリーンチップの焼成雰囲気は、金属膜の種類に応じて適宜決定すればよいが、導電材としてニッケルやニッケル合金などの単金属を用いる場合には、焼成雰囲気の酸素分圧を $1 \times 10^{-8}$ 〜 $1 \times 10^{-12}$ 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が低すぎると内部電極の導電材が異常焼結を起こして途切れてしまい、酸素分圧が高すぎると内部電極が酸化される傾向にある。また、焼成時の保持温度は1100〜1400℃、より好ましくは1200〜1380℃である。この保持温度が低すぎると緻密化が不十分となり、保持温度が高すぎると内部電極の異常焼結による電極の途切れまたは内部

電極材質の拡散により容量温度特性が悪化する傾向にある。

【0085】これ以外の焼成条件としては、昇温速度を50～500℃/時間、より好ましくは200～300℃/時間、温度保持時間を0.5～8時間、より好ましくは1～3時間、冷却速度を50～500℃/時間、より好ましくは200～300℃/時間とし、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが望ましく、雰囲気ガスとしては、たとえば窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを加湿して用いることが望ましい。

【0086】還元性雰囲気中で焼成した場合は、コンデンサチップの焼結体にアニールを施すことが望ましい。上述した脱バインダ処理、焼成およびアニール工程において、窒素ガスや混合ガスを加湿するためには、たとえばウェッターなどを用いることができる。この場合の水温は5～75℃とすることが望ましい。

【0087】以上のようにして、図1および図2に示すコンデンサ素体4が得られる。この得られたコンデンサ素体4の両端部に、端子電極6および8を形成すれば、積層セラミックコンデンサ2が得られる。

【0088】本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法によれば、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミックコンデンサを、きわめて容易且つ低コストで製造することができるとともに、製造ラインの自動化を容易にすることができる。

【0089】以上本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0090】たとえば本発明では、長尺の基体を用いて金属膜転写用部材を作製し、同じく長尺で作製した多孔性中間媒体と重ね合わせ、搬送過程において加圧ロールでニップして第1転写工程を行い、その後、多孔性中間媒体からセラミックグリーンシートへの第2転写工程を搬送過程において連続して行っても良い。この場合には、積層セラミック電子部品の生産性をさらに向上できる。

【0091】さらに、上述した実施形態では、多孔性中間媒体40を、その第2接着層26aがグリーンシート10aの表面に接触するように積層させた後に、多孔性中間媒体40に、前記第1接着層24を構成する樹脂を溶解可能な薬液50を供給して、金属膜22をグリーンシート10aに転写することとしているが、これに限定されない。たとえば、多孔性中間媒体40を、その第1接着層24を溶解可能な薬液50と接触させて前記第1接着層24を溶解させた後に、前記多孔性中間媒体40の金属膜22側をグリーンシート10aの表面に積層し、その後に、前記グリーンシート10aの表面から前記多孔性中間媒体40を引き離し、グリーンシート10aの表面に金属膜22を転写することとしてもよい。た

だし、その場合には、第1接着層24を溶解させた後、グリーンシート10aの表面に積層させるまでの間に、多孔性中間媒体40の表面から金属膜22がずれないように、真空吸引装置などの保持手段により金属膜22を多孔性中間媒体40の表面に保持しておきながら、グリーンシート10aの表面に積層して金属膜22を転写することが好ましい。

【0092】

【実施例】以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0093】実施例1

片面を全面的に絶縁し、他面を所望のパターン形状の開口部を残してトルエン可溶性のメッキレジストを印刷したステンレス板を基体として準備した。

【0094】基体に対する前処理として、アルカリ電解脱脂、および塩酸酸洗を行った後、剥離処理液（日本化学産業 製 ニッカノンタック）に1分間浸漬して易剥離化処理を行った。

【0095】次いで、スルファミン酸ニッケル300g/L、臭化ニッケル5g/L、ほう酸30g/L、および応力減少剤としてのナフタリンジスルホン酸ナトリウム0.5g/Lからなるスルファミン酸ニッケルメッキ浴に浸漬し、温度50℃、pH4.5、陰極電流密度0.5A/dm<sup>2</sup>にて6分間メッキ処理を行ない、ニッケル膜を析出させた。

【0096】蛍光X線膜厚計によって、ニッケル膜の厚さを求めたところ、平均で0.5μmであった。

【0097】前記のニッケル膜形成済みのステンレス板を陽極として、不揮発分濃度を3重量%、pHを7.0に調製したアクリル酸エステルエマルジョン（日本NSC製、ヨドゾールAD93、エマルジョン径=0.1μm、ガラス転移点=-10℃、アニオンタイプ）中に浸漬し、10Vの電圧で60秒間の電着処理を行なってアクリル酸エステル樹脂からなる第1接着層を形成した。

【0098】接着層の外観は透明で、全面的に干渉色を呈しており、重量増加量からその厚さを求めたところ0.6μmであった。

【0099】前記のニッケル膜および第1接着層の形成されたステンレス板をトルエンによって洗浄し、パターン化のためのメッキレジストを溶解除去した。この際、電着された第1接着層は溶解せず、ニッケル膜上に残留していた。

【0100】こうして得られた、第1接着層を形成したパターン化されたニッケル膜上に、汙紙（定量用、No.5C）を重ね合わせ、常温において20kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧した後、直ちにニッケル膜側のベースフィルムを取り除いた。汉紙上には、ニッケル膜が、転写不良なく良好に転写されていた。

【0101】次いで、得られたニッケル膜が形成された汉紙のニッケル膜側を、ポリエチレンテレフタレート製



ベースフィルム上に形成されたアクリル系有機結合剤とチタン酸バリウムと可塑剤などの添加剤とからなる厚さ $4\mu\text{m}$ のグリーンシート上に重ね合わせ、目開き $0.3\text{mm}$ の金属網を用いて $5\text{g}/\text{cm}^2$ の軽荷重を加え、隙間ができないように密着させた。その状態で、前記第1接着層を溶解可能なエタノールを噴霧（または滴下）し、当該エタノールが乾燥した後に、金属網を取り除き、汙紙をグリーンシートの表面から引き離した。

【0102】得られたグリーンシートの表面を目視により観察したところ、ニッケル膜が欠陥なく転写しており、グリーンシートの破壊も認められなかった。なお、その後、数回、ニッケル膜面を摩擦すると、ニッケル膜が若干剥離した。

#### 【0103】実施例2

実施例1と同様に、汉紙上にニッケル膜が転写されたニッケル膜転写済み汉紙を作製した。このニッケル膜転写済み汉紙を、アルコール不溶性のアクリル樹脂（デュボン製、エルバサイト2046）の $0.5\%$ トルエン溶液中に浸漬し、液切り、乾燥して、ニッケル膜の表面に、厚さ $0.1\mu\text{m}$ の第2接着層を形成した。

【0104】次いで、第2接着層が形成されたニッケル膜転写済み汉紙の前記第2接着層側を、実施例1と同様に、グリーンシート上に重ねてニッケル膜の転写を行った。

【0105】得られたグリーンシートの表面を目視により観察したところ、ニッケル膜が欠陥なく転写しており、グリーンシートの破壊も認められなかった。また、実施例1と同様に、数回、ニッケル膜面を摩擦してみたが、ニッケル膜は剥離しなかった。さらに、得られたグリーンシートを真空吸着して搬送してみても、ニッケル膜の剥がれは生じなかった。

#### 【0106】実施例3

汉紙の代わりに、ポリエチレンテレフタレート製の不織布を用いた以外は、実施例1と同様に、不織布上に、ニッケル膜が転写されたニッケル膜転写済み不織布を作製した。このニッケル膜転写済み不織布のニッケル膜の表面に、実施例2と同様の方法で、第2接着層を形成した。

【0107】次いで、第2接着層が形成されたニッケル膜転写済み不織布の前記第2接着層側を、実施例1と同様に、グリーンシート上に重ね合わせ、その後、ニッケル膜転写済み不織布の全面に、 $1\%$ 炭酸アンモニウム水溶液をスプレーし、当該液が乾燥した後に、不織布をグリーンシートの表面から引き離した。

【0108】得られたグリーンシートの表面を目視により観察したところ、ニッケル膜が欠陥なく転写しており、グリーンシートの破壊も認められなかった。また、実施例2と同様に、数回、ニッケル膜面を摩擦してみたが、ニッケル膜は剥離せず、さらに得られたグリーンシートを真空吸着して搬送してみても、金属に剥がれは生

じなかった。

#### 【0109】実施例4

実施例2と同様に、汉紙上にニッケル膜が転写されたニッケル膜転写済み汉紙を作製した。また、このニッケル膜転写済み汉紙のニッケル膜の表面に、実施例2と同様に第2接着層を形成した。

【0110】得られたニッケル膜転写済み汉紙の第2接着層とは反対面から、真空ポンプを用いて吸引し、ニッケル膜の脱落による移動を防止しつつ、汉紙にエタノールを浸透させて電着による第1接着層のみを溶解させて接着力をなくした。エタノールが乾燥した後にグリーンシートを重ね合わせ、ゴム弾性体を用いて、 $50\text{g}/\text{cm}^2$ の圧力を加えた後、汉紙をグリーンシートの表面から引き離した。

【0111】得られたグリーンシートの表面を目視により観察したところ、ニッケル膜が欠陥なく転写しており、グリーンシートの破壊も認められなかった。また、顕微鏡を用いて、グリーンシート表面のニッケル膜周辺部分を観察したが、グリーンシートに欠陥は認められなかった。

#### 【0112】比較例1

実施例1と同様に、所定パターンのニッケル膜および第1接着層が形成されたステンレス板を作製した。

【0113】このステンレス板のニッケル膜側を、実施例1と同様の厚さ $4\mu\text{m}$ のグリーンシートの表面に対向させて重ね、常温にて $5\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧し、ニッケル膜を転写した。

【0114】ニッケル膜は完全に転写したが、グリーンシートを顕微鏡で観察してみると、ニッケル膜パターンの周囲にそって、破壊されている場所が確認された。

#### 【0115】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、極めて薄くかつ均一な金属膜のパターンを、グリーンシートなどの壊れやすい被転写部材の表面に、きわめて容易且つ確実に転写することができ、特に転写ラインの自動化に適した金属膜の転写方法を提供することができる。

【0116】また、本発明によれば、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミック電子部品を、きわめて容易且つ低コストで製造することができ、特に製造ラインの自動化に適した積層セラミック電子部品の製造方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの一部破断断面図である。

【図2】 図2は積層セラミックコンデンサの平面図である。

【図3】 図3は図1および図2に示すコンデンサの製造過程に用いるグリーンシートの斜視図である。

【図4】 図4は金属膜転写用部材の斜視図である。

10

20

30

40

50

【図5】 図5は図4に示すV-V線に沿う断面図である。

【図6】 図6はグリーンシートへの金属膜の転写方法の一例を示す工程図である。

【符号の説明】

2… 積層セラミックコンデンサ

4… コンデンサ素体

6… 第1端子電極

8… 第2端子電極

10… 誘電体層

10a… グリーンシート

12… 第1内部電極層

12a… パターン

14… 第2内部電極層

14a… パターン

20… 基体

22… 金属膜

24… 第1接着層

26… 第2接着層形成溶液

26a… 第2接着層

30… 金属膜転写用部材

10 40… 多孔性中間媒体

50… 薬液

【図1】

【図2】

図 1

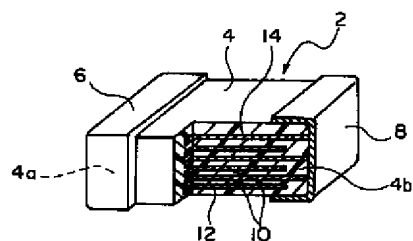
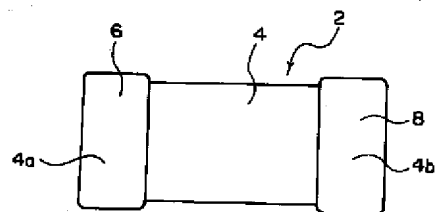
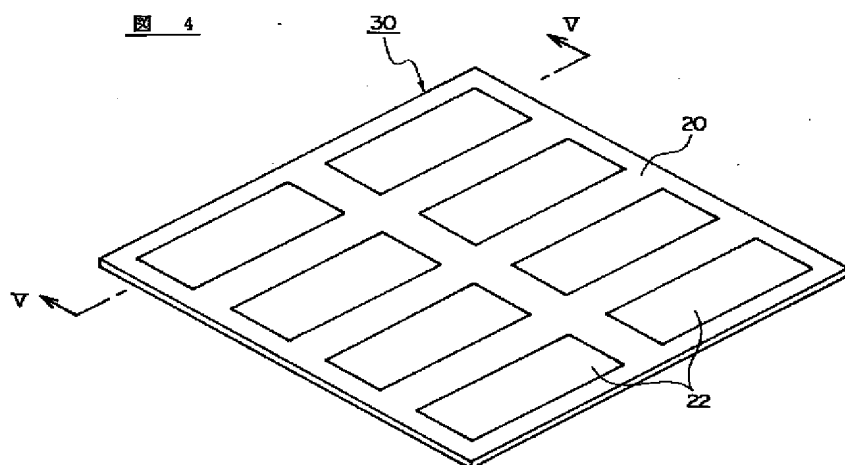


図 2

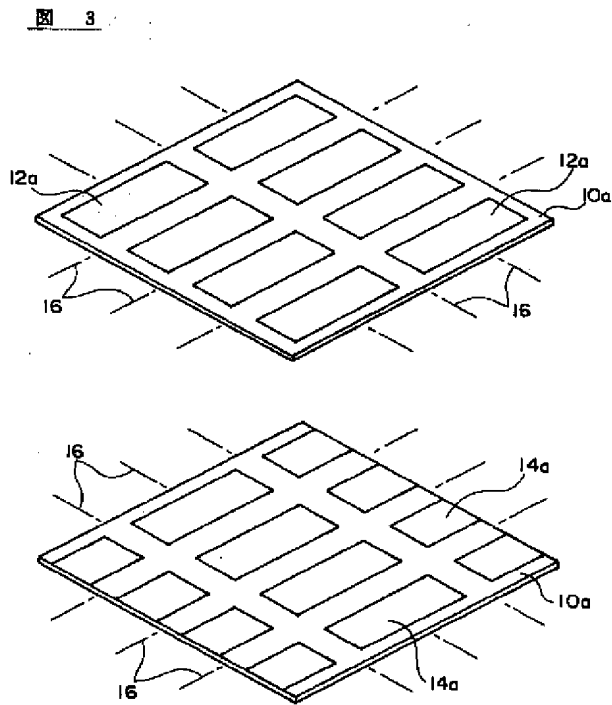


【図4】

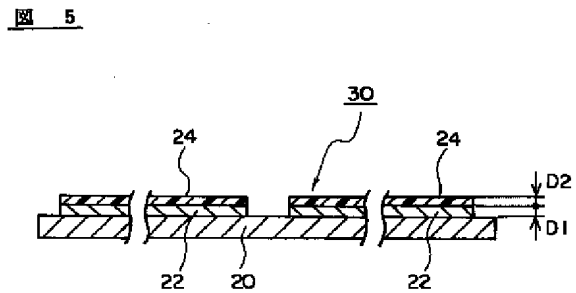
図 4



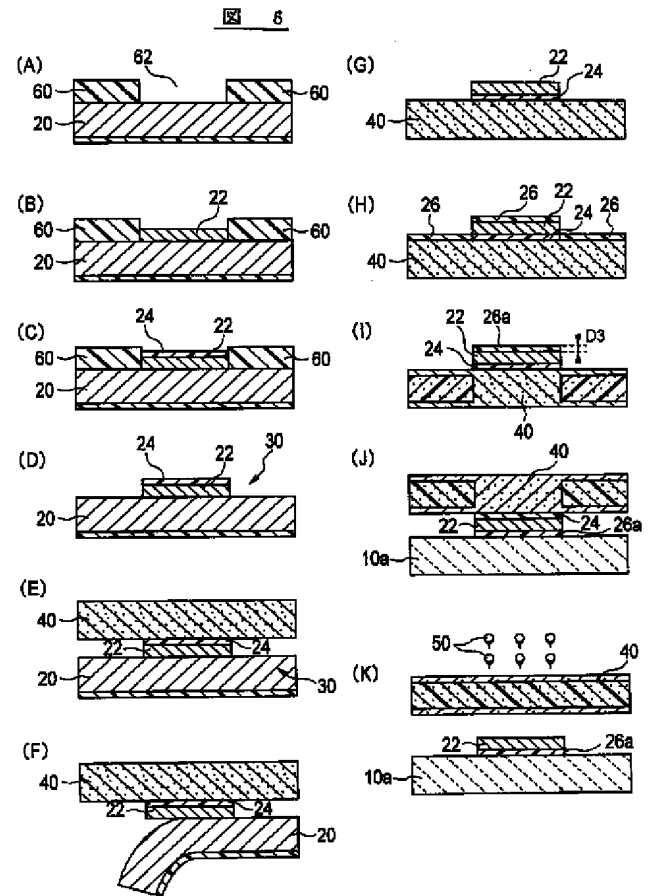
【図3】



【図5】



【図6】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年3月16日(2000.3.16)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正内容】

【0100】こうして得られた、第1接着層を形成したパターン化されたニッケル膜上に、汭紙(定量用、No. 5C)を重ね合わせ、常温において20kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧した後、直ちにステンレス板を取り除いた。汭紙上には、ニッケル膜が、転写不良なく良好に転写されていた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AC10 AE00 AE01  
AE02 AE03 AF06 AH01 AH05  
AH06 AH09 AJ01  
5E082 AA01 AB03 BC38 BC40 EE05  
EE23 EE35 EE37 EE39 FG06  
FG26 FG27 FG46 FG54 GG10  
GG11 JJ03 LL01 LL02 LL03  
LL35 MM11 MM22 MM23 MM24  
5E343 AA23 BB44 CC01 DD43 DD56  
ER13 GG11

**PAT-NO:** JP02000357625A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2000357625 A  
**TITLE:** METHOD FOR TRANSFERRING  
METALLIC FILM AND PRODUCTION  
OF MULTILAYER CERAMIC  
ELECTRONIC COMPONENT  
**PUBN-DATE:** December 26, 2000

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
MIYASHITA, MASATAKA	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TDK CORP	N/A

**APPL-NO:** JP11169192  
**APPL-DATE:** June 16, 1999

**INT-CL (IPC):** H01G004/12 , H01G004/30 ,  
H05K003/20

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method of multilayer ceramic electronic component suitable for automation of production line.

SOLUTION: The production method of multilayer ceramic electronic component comprises a first

contact step for bringing the first adhesive layer 24 side of a metallic film transfer member 30, where a metallic film 22 is formed in a given pattern on the surface of a substrate 20 and the first adhesive layer 24 is formed on the surface of the metallic film 22, into contact with the surface of a porous intermediate medium 40, a first transfer step for separating the substrate 20 from the porous intermediate medium 40 and transferring the metallic film 22 in the given pattern onto the surface of the porous intermediate medium 40 through the first adhesive layer 24, a second contact step for bringing the metallic film 22 side of the porous intermediate medium 40 into contact with a green sheet 10a, a step for weakening adhesion of the first adhesive layer 24, a step for laminating the green sheet 10a to which the metallic film 22 is transferred in the given pattern along with another green sheet, and a step for firing the laminated green sheet 10a.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO